

## PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR SINGLE CRYSTAL

Patent Number: JP6227886

Publication date: 1994-08-16

Inventor(s): UEMOTO TSUTOMU

Applicant(s): TOSHIBA CORP

Requested Patent:  JP6227886

Application Number: JP19930018272 19930205

Priority Number(s):

IPC Classification: C30B9/04; C30B11/14; C30B17/00; C30B19/12; C30B23/02; C30B29/36

EC Classification:

Equivalents: JP3251687B2

### Abstract

PURPOSE: To provide the subject production method intended to suppress developing crystal defects, so designed that, for the side faces in contact with the main growth surface of a seed crystal, such seed crystal is provided so as to be slant from either plane, (0001)-plane or (1-100)-plane.

CONSTITUTION: Inside a crucible 13 set up in a single crystal production unit by sublimation method, shelves 12 made of porous graphite carbon are arranged, material powder 15 such as of SiC is put thereon, a seed crystal is placed, and the whole system is sealed by a crucible cover 14. For the seed crystal 11, (0001)plane is set as the main growth surface, the seed crystal is finished in a conical form with the side face, (1-100)-plane, slant by at least 3 deg. from 90 deg. such as 45 deg. or 60 deg. with the main growth surface, and placed at a specified location. Then, the material powder 15 is heated to about 2500 deg.C, the seed crystal 11 to about 2300 deg.C, to sublimate the material and grow the seed crystal 11, thus affording the aimed SiC single crystal with few crystal defects and the main growth surface retained flat.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

# 資料 2

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-227886

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 9/04				
11/14				
17/00				
19/12				
23/02		9040-4G		
	審査請求	未請求	請求項の数1	OL (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-18272	(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22)出願日	平成5年(1993)2月5日	(72)発明者	上本 勉 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
		(74)代理人	弁理士 則近 憲佑

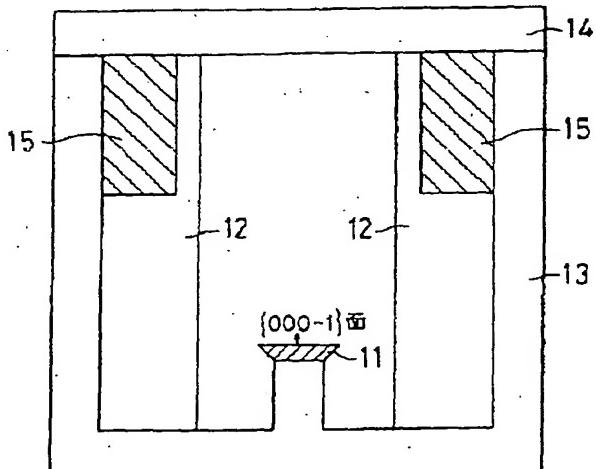
(54)【発明の名称】 半導体単結晶の製造方法

### (57)【要約】

【目的】 本発明は、従来の単結晶より大口径で欠陥の少ないSiC単結晶基板を提供することを目的とする。

【構成】 SiCを昇華法または溶液法により成長する場合、種結晶の成長主面に接する側面を(0001)面及び(1-100)面のいずれの面からも傾いた面で形成する。

【効果】 ファセットによる結晶径の広がりの阻害がないため、径の増大が容易であり、成長主面の平坦性が確保され、結晶欠陥の増加要因の1つがなくなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バルク成長法により、ヘキサゴナール型単結晶よりなる種結晶上にヘキサゴナール型単結晶を成長させる半導体単結晶の製造方法において、前記種結晶の成長主面に接する側面は(0001)面及び(1-100)面のいずれの面からも傾いた面のみを有する種結晶を用いることを特徴とする半導体単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は昇華法または溶液法により製造されたヘキサゴナール型半導体単結晶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 SiCは熱的にも化学的にも非常に安定するために、高温高圧下でも耐え得る耐環境素子材料として研究がされている。また一方ではSiCはエネルギーギャップが2.3 eV以上あるために短波長発光素子材料として注目を集めている。SiCにはヘキサゴナール型(六方晶系)やキュウビック型(立方晶系)、ロンボヘドラル型(三方晶系)など幾つかの結晶構造が存在する。その中で特に6H型(6分子を1周期とするヘキサゴナール型)や4H型(4分子を1周期とするヘキサゴナール型)の単結晶はエネルギーギャップが約3 eVであるため、青色LEDの材料として期待されている。

【0003】 そして、青色LEDの製造はジャーナルオブアプライドフィジクス50(1979)pp8215~8225 [Journal of Applied Physics 50(1979) pp8215<8225]に報告されている様に液相エピタキシャル法(LPE法)もしくはジャパニーズジャーナルオブアプライドフィジクス19(1980)ppL353~L856 [Japanese Journal of Applied Physics 19(1980) L353<L856]に報告されている様に化学反応堆積法(CVD法)により行われており、いずれの場合も6H型のSiC単結晶基板(0001)面上にLEDが製造されている。

【0004】 この様にヘキサゴナール型SiC単結晶基板は青色LEDの成長基板として重要な役割を果たしている。従来ヘキサゴナール型SiC単結晶基板の成長方法としてSiC原料粉末を昇華させて低温側に析出させる昇華法が用いられている。例えばアプライドフィジクスレター58(1991)pp56~58 [Applied Physics Letter 58(1991) pp56<58]に述べられている。本願発明者らは昇華法で結晶径を大きくするために結晶成長長さとともに結晶径が大きくなることを利用して口径の広い結晶を作成した。しかしながらこの方法では結晶長が長くなるにつれて径の広がりが小さくなり大口径の基板を得ることが難しい。また結晶長が長くなるにつれて成長面が凹型になってしまい高品質の基板を得ることができないという問題点を見いだした。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述したように昇華法によりヘキサゴナール型単結晶のSiC単結晶を成長させる場合、大口径の基板を得るためにには成長を十分長くしなければならなかった。しかしこの場合、成長長さを長くすると、結晶の成長面は凹面になり、やがては結晶の径の増大が止まるといった問題があった。また得られる結晶は結晶欠陥が多く品質面で信頼できないといった問題があった。また、上記した課題は、SiC以外の様々なヘキサゴナール型半導体単結晶に存在するものである。

【0006】 本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、結晶面の成長面が凹面になることを防ぎ結晶欠陥が少ない大口径のヘキサゴナール型半導体単結晶の製造方法を提供を目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記問題点を解決するために、本発明の半導体単結晶の製造方法は、バルク成長法により、ヘキサゴナール型単結晶よりなる種結晶上にヘキサゴナール型単結晶を成長させる半導体単結晶の製造方法において、前記種結晶の成長主面に接する側面は(0001)面及び(1-100)面のいずれの面からも傾いた面のみを有する種結晶を用いることを特徴とするものである。

## 【0008】

【作用】 本発明者らの研究の結果、成長面の凹面化の原因としてもっとも重要な点は、ヘキサゴナール型結晶である例えは $\alpha$ -SiCでは他の結晶に比べ結晶成長速度の面方位依存性が強く、ファセットと呼ばれる平面が出現することを見いだした。図1に(0001)面を成長主面(1-100)面をその側面にした場合のファセット111を示す。本発明者らは、この現象は<0001>、または<1-100>方位の成長速度が非常に遅いため、成長主面の側面の(0001)面或いは(1-100)面に平行に延びようとしその結果ファセットが表れると考えた。この $\alpha$ -セッタ111の出現する部分は成長主面よりも成長速度が早く、成長する単結晶は中央部よりも周辺部が盛り上がりてくる(112は周辺部の盛り上がり)。その結果得られる単結晶の成長主面は、中央部がくぼんだ凹型になることを見いだした。

【0009】 上記ファセットの出現を防止するには、発明者らは、種結晶の成長主面に接する側面を(0001)面及び(1-100)面のいずれの面からも傾けることにより達成できることを見いだした。

## 【0010】

【実施例】 以下に本発明の実施例を詳細に説明する。

【0011】 本発明の第1の実施例を説明する。図1はバルク成長法の1つである昇華法単結晶製造装置の概略図である。11は種結晶、12はポーラスグラファイト、13は坩堝、14は坩堝蓋、15は原料粉末である。本実施例ではヘキサゴナール型SiC単結晶を成長

させた。

【0012】図2にヘキサゴナル型SiC種結晶11の結晶型と成長主面の関係を示す。また図3にSiC種結晶11の形状を表す図を示す。種結晶11の成長主面は{000-1}面((0001)の炭素面)とし、直径10mmの円形に整形した。また、側面はすべて{000-1}面に対し、45°になる様、頭の潰れた円錐状に加工した。この種結晶11の広い面の方を成長面として図1の装置を用い種結晶11上に原料を昇華させ、SiC単結晶を成長させた。成長条件としては、種結晶の温度2300°C、原料温度2500°C、成長圧力50torrとした。成長時間20時間で長さ約20mmのSiC単結晶を成長した。

【0013】図4に本発明により成長させたSiC単結晶41と比較例として成長主面を{000-1}面((0001)の炭素面)とし側面の一部に(1-100)面がでている円柱状の種結晶42を用い第1の実施例と同じ条件で成長させたSiC単結晶43の断面図を示す。

【0014】比較例(図4(b))の場合成長させたSiC単結晶43は構型になり、やがて径が広がるのが止まってしまった。また、成長面は中央部で約3mmくぼんだ凹型となり、円周部の異常成長による応力により転移、双晶等の結晶異常が起こってしまった。これに対し、本発明(図4(a))ではSiC単結晶41は円錐状に成長する。このため、本発明の方が結晶径が大きくなり、大口径基板の製造を可能にすることができます。また成長主面の凹面化はほぼなくなり、円周部の異常成長による欠陥の増加を抑えることが可能となり結晶の品質向上することができた。

【0015】図5に本発明の種結晶として成長主面を(001)面とした場合の側面の角度を示す。側面を(1-100)面((0001)面に対して90°)に対して少なくとも3°以上傾けることが望ましい(図中Aの領域)。この様な種結晶を用いることによりファセットの発生を抑えることができ成長主面の凹面化を防ぐことが可能となる。従って、大口径で結晶欠陥の少ないヘキサゴナル型単結晶を成長させることができる。次に本発明の第2の実施例を示す。本実施例では成長主面を(11-20)面としたSiC種結晶を用いてSiC単結晶を成長させた。使用する装置は図1に示すものを用い成長条件は第1の実施例と同様を行った。

【0016】図6に本実施例の種結晶のα-6HSiC結晶型と成長主面である(11-20)面の関係の図を示し、図7に成長主面を(11-20)面とした場合の側面の角度を示す。成長主面を(11-20)面とした場合側面に(1-100)面及び(0001)面が表れるのは主面から30°、90°、150°でありこれらの面からそれぞれ3°以上傾ければ良い(図中Aの領域)。

【0017】本実施例では、成長主面を直径10mmの円状に形成し、側面を成長主面から60°傾けた頭の潰

れた円錐状の種結晶を用い、面の広い方を成長主面として成長長さ20mmのSiC単結晶を成長させた。本実施例においても第1の実施例と同様に円錐状にSiC単結晶を成長させることができた。また、円周部のファセットは表れず、成長面の凹面化は起らなかった。次に本発明の第3の実施例を示す。本実施例では成長主面を(1-100)面としたSiC種結晶を用いてSiC単結晶を成長させた。使用する装置は図1に示すものを用い成長条件は第1の実施例と同様に行つた。

【0018】図8に本実施例の種結晶のα-6HSiC結晶型と成長主面である(1-100)面の関係の図を示し、図9に成長主面を(1-100)面とした場合の側面の角度を示す。成長主面を(1-100)面とした場合側面に(1-100)面及び(0001)面が表れるのは主面から60°、90°、120°でありこれらの面からそれぞれ3°以上傾ければ良い(図中Aの領域)。

【0019】本実施例では、成長主面を直径10mmの円状に形成し、側面を成長主面から45°傾けた頭の潰れた円錐状の種結晶を用い、面の広い方を成長主面として成長長さ20mmのSiC単結晶を成長させた。本実施例においても第1の実施例と同様に円錐状にSiC単結晶を成長させることができた。また、円周部のファセットは表れず、成長面の凹面化は起らなかった。

【0020】次に、本発明の第4の実施例を示す。本実施例では上記第1、2、3の実施例で用いたSiC種結晶の主面を更に研磨し、各主面から5°ずらした面を成長主面とする種結晶を用いてSiC単結晶を成長させた。成長装置は図1のものを用い、成長条件は第1の実施例と同じものとした。本実施例では成長主面と側面の成長速度がほとんど変わらないため、結晶の形は種結晶から自然な円錐形に広がり、良好な単結晶を得ることができる。

【0021】次に、本発明の第5の実施例を示す。本実施例ではバルク成長法の1つである溶液法を用いてSiの溶液からSiC種結晶上にSiC単結晶を析出し成長させた。図10は本実施例で用いた成長装置である。CまたはSiCよりなる坩堝101中にSi溶媒102を溜めて、溶媒中の最高温部を1800°C、種結晶103の温度を1700°Cとして、100H成長を行う。るつぼのCと溶媒のSiがSiC種結晶103上で析出し単結晶が成長する。この場合種結晶は第1の実施例と同様に、成長主面を(0001)面、側面を成長主面から45°傾けて頭の潰れた円錐状に加工した。この種結晶の面の広い方を成長主面とし上記成長条件でSiC種結晶103上に10mm前後のSiC単結晶を成長させた。本実施例においても側面に(1-100)面がでている種結晶を用いたものに比べ大幅に結晶の径の拡大を図ることができ、成長面の凹面化はみられなかった。

【0022】次に、本発明の第6の実施例を示す。本実施例では昇華法を用いてヘキサゴナル型窒化ガリウム

の単結晶の成長を行った。現在窒化ガリウムは種結晶としてあまり大きな結晶が得られないため、微小な結晶を種として使用する必要がある。本実施例では、成長主面を(0001)面とし、側面を成長主面から $45^\circ$ 傾いた頭のつぶれた円錐状に加工した種結晶を用いた。この側面はいずれも(1-100)面からは傾いた面となっている。成長装置は実施例1で使用したものとほぼ同じもので成長温度は原料は $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 、種結晶 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ で $\text{N}_2$ 雰囲気の圧力数Torrの条件で行った。本実施例においても大幅に成長単結晶の径の増大が図られ、成長面の凹面化はみられず品質の向上が図られた。

**[0023]** 尚、上述した各実施例において成長主面は円形の種結晶を用いたが三角、四角、多角形、橢円形等特に限定するものではない。三角、四角、多角形の場合種結晶を柱状にしても成長主面に接する側面を(0001)面及び(1-100)面のいずれの面からも傾いた面のみにすることができる。また、上記した各実施例において結晶の温度、温度勾配は自由に変更して使用することができる。

#### **[0024]**

**【発明の効果】** 上述したように本発明を用いることにより、結晶面の成長面が凹面になることを防ぎ結晶欠陥が少ない大口径のヘキサゴナル型半導体単結晶基板を製造することができる。またファセットがぶつかるところでの異常成長による欠陥の増加を抑えることができ結晶の品質を向上することができる。

#### **【図面の簡単な説明】**

**【図1】** 本発明の第1、2、3、4、6の実施例で用

いた昇華法単結晶製造装置の概略図

**【図2】** ヘキサゴナル型結晶の(0001)面を表す図

**【図3】** 本発明の第1の実施例に用いた種結晶の形状を表す図

**【図4】** 本発明の第1の実施例で成長させたSiC単結晶と従来例との比較図

**【図5】** 成長主面を(0001)面としたときの種結晶の側面の角度を表す図

**【図6】** ヘキサゴナル型結晶の(11-20)面を表す図

**【図7】** 成長主面を(11-20)面としたときの種結晶の側面の角度を表す図

**【図8】** ヘキサゴナル型結晶の(1-100)面を表す図

**【図9】** 成長主面を(1-100)面としたときの種結晶の側面の角度を表す図

**【図10】** 本発明の第5の実施例で用いた溶液法単結晶製造装置の概略図

**【図11】** 成長主面を(0001)面その側面を(1-100)面としたときの円周部に出現するファセットを表す図

#### **【符号の説明】**

1 1. 種結晶

1 2. ポーラスグラファイト

1 3. 埠堀

1 4. 埠堀蓋

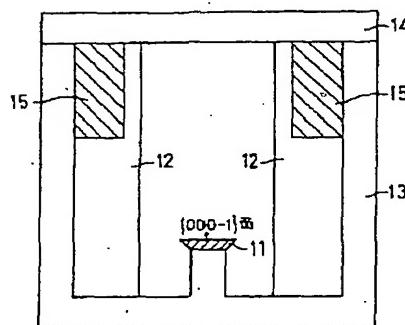
1 5. 原料粉末

1 0 1. グラファイト壠堀

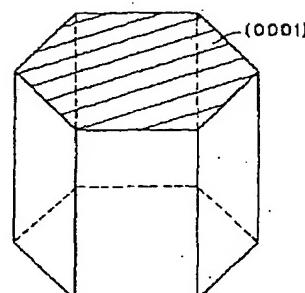
1 0 2. Si溶媒

1 0 3. 種結晶

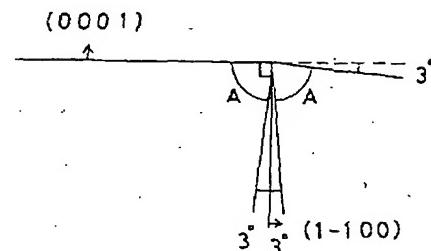
**【図1】**



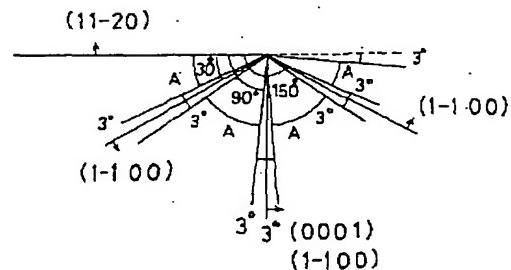
**【図2】**



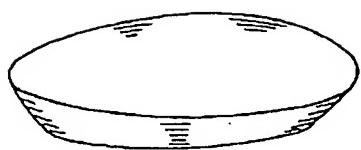
**【図5】**



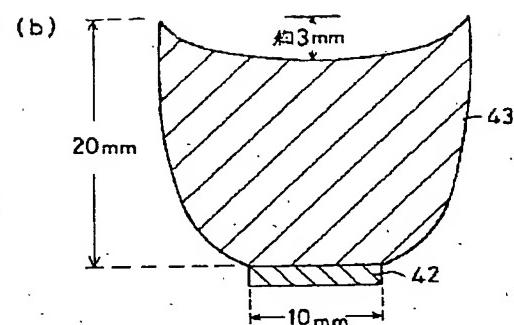
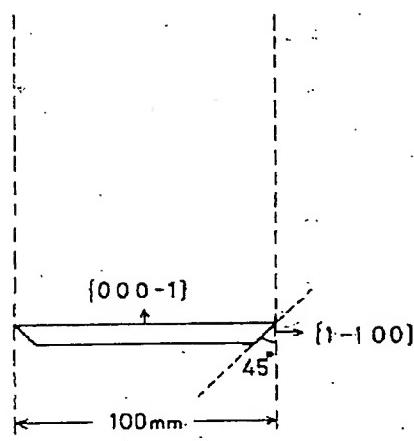
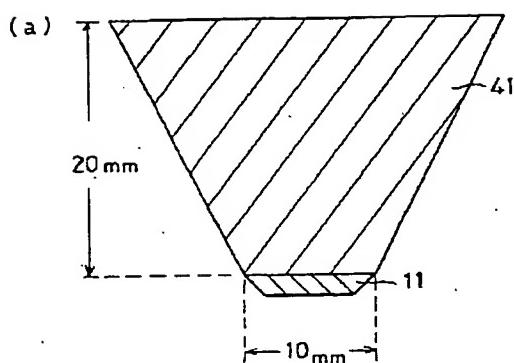
**【図7】**



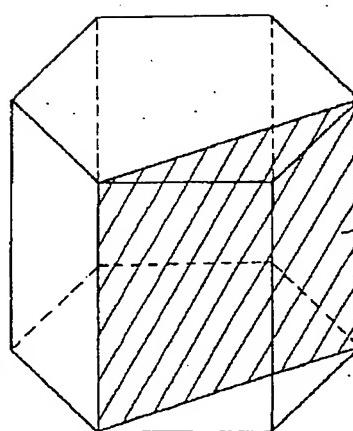
【図3】



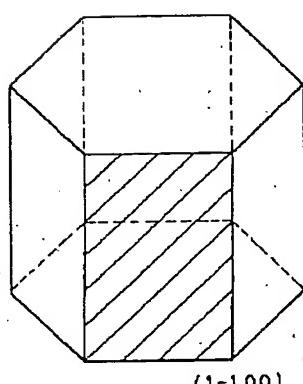
【図4】



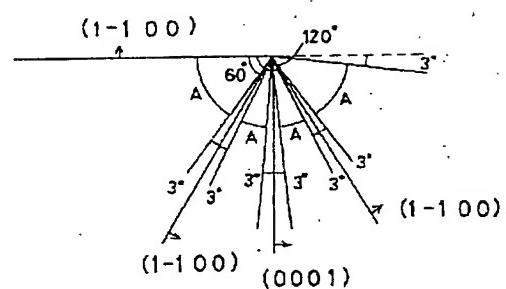
【図6】



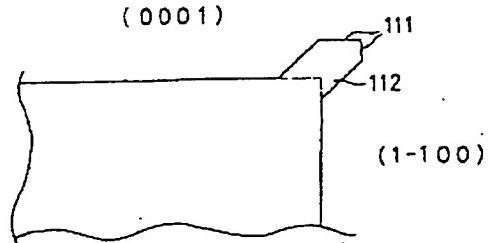
【図8】



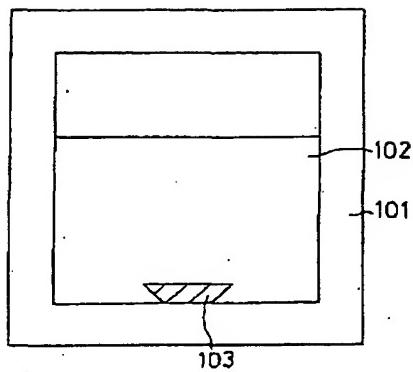
【図9】



【図11】



[図10]



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 30 B 29/36	A	8216-4G		
// H 01 L 21/203	Z	8122-4M		
21/208	D	9277-4M		